

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. November 2004 (11.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/096566 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B41M 5/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004159

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. April 2004 (20.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 19 741.9 30. April 2003 (30.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LINHART, Friedrich [DE/DE]; Richard-Kuhn Str. 37, 69123 Heidelberg (DE). MULDER, Rudi [NL/NL]; Zicht 14, NL-3781 CE Voorthuizen (NL). KASPER, Andreas [DE/DE]; Amselstr. 59, 66994 Dahn (DE). BOHLMANN, Klaus [DE/DE]; Gronauer Str. 39, 67071 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR IMPROVING PRINTABILITY ON PAPER OR PAPER PRODUCTS WITH THE AID OF INK-JET PRINTING METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER BEDRUCKBARKEIT VON PAPIER UND PAPIERPRODUKTEN BEIM BEDRUCKEN MIT HILFE DES TINTENSTRAHLDRUCKVERFAHRENS

(57) Abstract: The invention relates to a method for improving printability on paper or paper products with the aid of an ink-jet printing method. Said method consists in treating paper or paper products by aqueous solutions containing cationic polymers whose charge density is equal or higher than 3 mVal/g and which are used as a sole treating agent in the aqueous solution. The cationic polymer is applied to a paper or paper product surface, whereby the quantity thereof ranges from 0.05 to 5.0 g/m<sup>2</sup>. The use of said cationic polymers in order to improve the printability by ink-jet printing on paper or paper products is also disclosed.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Verbesserung der Bedruckbarkeit von Papier und Papierprodukten beim Bedrucken mit Hilfe des Tintenstrahldruckverfahrens durch Behandeln des Papiers oder der Papierprodukte mit wässrigen Lösungen von kationischen Polymeren mit einer Ladungsdichte von mindestens 3 mVal/g als alleinigem Behandlungsmittel in wässriger Lösung, wobei man das kationische Polymer in einer Menge von 0,05 bis 5 g/m<sup>2</sup> auf die Oberfläche des Papiers oder der Papierprodukte aufbringt, sowie Verwendung der genannten kationischen Polymeren zur Verbesserung der Ink-Jet-Bedruckbarkeit von Papier und Papierprodukten.



WO 2004/096566 A1

# Verfahren zur Verbesserung der Bedruckbarkeit von Papier und Papierprodukten beim Bedrucken mit Hilfe des Tintenstrahldruckverfahrens

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Bedruckbarkeit von Papier und Papierprodukten beim Bedrucken mit Hilfe des Tintenstrahldruckverfahrens durch Behandeln des Papiers oder der Papierprodukte mit wässrigen Lösungen von kationischen Polymeren.

10

Das Bedrucken von Papieren, papierähnlichen Materialien oder Textilien mit sogenannten "Digitalen Druckverfahren" gewinnt in der Druckindustrie immer mehr an Bedeutung. Zu diesen digitalen Druckverfahren gehört auch das Tintenstrahldruckverfahren, das auch Ink-Jet-Verfahren genannt wird.

15

Bei den klassischen Druckverfahren wird eine mit Farbe beaufschlagte Druckform auf das Papier gedrückt. Die Druckfarben sind dabei in den meisten Fällen nicht in Wasser gelöst sondern in einem organischen Lösemittel wie Toluol. Im Gegensatz dazu werden beim Tintenstrahlverfahren aus einer Düse Tropfen einer zumeist in Wasser gelösten Farbe entsprechend den auf der Druckvorlage befindlichen Konturen auf das Aufzeichnungsmaterial gespritzt. Deshalb sind die Ansprüche von Seiten des Anwenders und der Tintenstrahl-Drucktechnik an das Aufzeichnungsmaterial, z.B. Papier, von ganz anderer Art als bei den klassischen Druckverfahren. Aber wie bei allen anderen Druckverfahren auch variieren die Anforderungen an das Druckbild und damit an das verwendete Papier qualitativ sehr stark, je nachdem für welchen Zweck das Bild gedacht ist. Für Bilder, die die Qualität einer Photographie haben sollen, muß ein entsprechend hochwertiges Papier verwendet werden. Für einfachste Nachrichten und Entwürfe auf Papier, die nicht aufbewahrt werden, sind Papiere von einer Qualität ausreichend, die das Lesen oder Erkennen der Nachricht oder des Bildes erlauben. Zwischen diesen beiden Extremen gibt es eine große Bandbreite von Papieren, die den jeweiligen Anforderungen für den Tintenstrahl-Ausdruck genügen müssen. Hochwertige, für dieses Druckverfahren geeignete Papiere sind z. B. mit einer Beschichtung aus einem wasseraufsaugenden Pigment, einem hydrophilen Bindemittel und einem kationischen Polymeren versehen (vgl. G. Morea-Swift, H. Jones, THE USE OF SYNTHETIC SILICAS IN COATED MEDIA FOR INK-JET PRINTING, in 2000 TAPPI Coating Conference and Trade Fair Proceedings, 317 – 328). Für ganz anspruchslose Tintenstrahl-Drucke werden häufig Naturpapiere mit einem einfachen Stärkeauftrag verwendet.

40

Im Gegensatz zu den meisten anderen Druckverfahren hat das Tintenstrahldruckverfahren den prinzipiellen Nachteil, dass die Ausdrücke wegen der Wasserlöslichkeit

oder der Wasserdispersierbarkeit der verwendeten Tinten wasserempfindlich sind. Dies führt bei der Berührung des Druckbildes mit Wasser zu einem Verlaufen der Farben ineinander und in das Papier, sowohl in der Papierebene als auch senkrecht zur Papierebene. Im ungünstigsten Fall ist dann eine Schrift nicht mehr lesbar, ein Bild verschwommen und die Farben schlagen auf die Rückseite des Papiers durch. Natürlich ist die Wasserfestigkeit des Ausdrucks nicht für alle Anwender von großer Bedeutung, doch ist selbst bei Anwendern, deren Bilder normalerweise nicht mit Wasser in Berührung kommen, der Ärger groß, wenn versehentlich Wassertropfen auf das Bild gelangen und es verwischen und wenn die ausgelaufene Farbe das Tischtuch verschmutzt, oder das Bild die Abdrücke feuchter Finger zeigt. Für Papiere, die mit Hilfe des Tintenstrahl-druckverfahrens bedruckt wurden und die dem Regen ausgesetzt sind, z.B. Plakatpapiere oder Verpackungspapiere, oder die durch Kondenswasser oder Befüllflüssigkeiten feucht werden können, z.B. Flaschenetiketten, ist eine Wasserfestigkeit des Tintenstrahl-Ausdrucks unabdingbar. Wenn z. B. der Balkencode auf einer Verpackung oder auf einem Etikett wegen Feuchtigkeitseinwirkung nicht mehr scharf ist und nicht oder falsch gelesen wird, kann der wirtschaftliche Schaden sehr hoch werden. Hochwertige teure Papiere für den Tintenstrahl-druck, wie sie z. B. für das Segment Photographie, Kunstdruck usw. verwendet werden, liefern wasserfeste Druckbilder. Sie werden durch Beschichtung des Rohpapiers mit einer Farbe, bestehend aus einem wasseraufsaugenden Pigment, vorzugsweise Kieselsäure, einem wasserlöslichen Bindemittel, vorzugsweise Polyvinylalkohol, ggf. weiteren wasserlöslichen Bindemitteln, und kationischen organischen Polymeren, hergestellt (vgl. oben G. Morea-Swift, H. Jones, THE USE OF SYNTHETIC SILICAS IN COATED MEDIA FOR INK-JET PRINTING).

Aus der WO-A-03/021041 ist bekannt, daß man die Weiße von Aufzeichnungsmaterialien erhöhen kann, wenn man darauf Mischungen aufbringt, die einen optischen Aufheller, ein kationisches Polymer und ein Lösemittel enthalten. Die so erhältlichen Aufzeichnungsmaterialien lassen sich nach dem Ink-Jet-Verfahren bedrucken. Sie liefern eine wesentlich bessere Farbwiedergabe und Konturenschärfe als herkömmliche Papiere.

Für die große Menge einfacherer Papiere, z. B. Büropapiere, sind solche speziellen Beschichtungen zu aufwendig, zu teuer und häufig auch nicht geeignet für eine konventionelle Verarbeitung der Papiere, wie z. B. für Bedrucken nach dem Offset-Verfahren, für Kopieren, für ein einfaches Beschreiben mit Tinte oder für Zeichnen mit Bleistift und Radieren der Zeichnung. Das Ausdrucken von Tageszeitungen aus dem Internet auf einem Tintenstrahl-Drucker kommt immer mehr in Mode. Man benötigt dafür aus den oben erwähnten Gründen ein einfaches Papier, das einen wasserfesten Inkjet-Ausdruck liefert.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Bedruckbarkeit von Papier und Papierprodukten, die keine ausreichend wasserfesten Tintenstrahldruckbilder ergeben, zu verbessern.

5

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Verbesserung der Bedruckbarkeit von Papier und Papierprodukten beim Bedrucken mit Hilfe des Tintenstrahldruckverfahrens durch Behandeln des Papiers oder der Papierprodukte mit wässrigen Lösungen von kationischen Polymeren, wenn man kationische Polymere mit einer Ladungsdichte von mindestens 3 mVal/g als alleinigem Behandlungsmittel in wässriger Lösung einsetzt und es in einer Menge von 0,05 bis 5 g/m<sup>2</sup> auf die Oberfläche des Papiers oder der Papierprodukte aufbringt.

Es war überraschend, dass man allein durch einfaches Behandeln eines Papiers mit Lösungen geeigneter organischer Polykationen ohne weitere Zusätze das Druckbild, das man mit einem Tintenstrahldrucker erhält, wasserfest machen kann.

Als kationische Polyelektrolyte kommen solche in Frage, die normalerweise im Bereich der Papierherstellung als Prozesschemikalien Verwendung finden, z. B. als Fixiermittel, als Retentions- und Entwässerungsmittel, als Papierverfestiger, als Flockungsmittel usw.. Dazu zählen vor allem Polyethylenimin und seine Derivate, Polyamine, Polyamidoamine, Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Harze, Polydiallyldimethylammoniumchlorid, andere Polydiallyldialkylammoniumsalze, Polydiallylalkylammoniumsalze, Polyallylamin, Polyvinylamin, teilhydrolysierte Polyvinylformamide, Polymere und Copolymere von Dialkylaminoalkylacrylaten und -methacrylaten, Polymere und Copolymere von Acryloylalkyltrialkylammoniumsalzen und von Methacryloylalkyltrialkylammoniumsalzen, Homopolymere und Copolymere von Dialkylaminoalkylacrylamiden und -methacrylamiden, Polymere und Copolymere von Acrylamidoalkyltrialkylammoniumsalzen und von Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumsalzen, Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid, Copolymere von Vinylformamid, Polymere und Copolymere von Vinylimidazol, quaternierten und/oder substituierten Vinylimidazolen, Polymere und Copolymere von Vinylpyridin. Die obengenannten Polymeren werden ausführlich in der zum Stand der Technik zitierten WO-A-03/021041, Seite 9, Zeile 16 bis Seite 21, Zeile 8, beschrieben.

35

Bevorzugt sind Polymere aus der Gruppe der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, Ethylenimineinheiten enthaltenden Polymeren, Diallyldimethylammoniumchlorideinheiten enthaltenden Polymeren, quaternierte Dime-thylaminoethyl(meth)acrylat-Einheiten enthaltende Polymere, Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid-Einheiten enthal-

tende Polymere, Kondensate, die Ethylendiamin oder Diethylentriamin einkondensiert enthalten und mit Epichlorhydrin vernetzte Polyamidoamine.

5 Besonders bevorzugt kommen als kationische Polymere hydrolysierte Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von 20 bis 100%, Polyethylenimine, Polydiallyldimethylammoniumchloride und/oder mit Epichlorhydrin vernetzte Polyamidoaminharze in Betracht.

10 Die genannten Polyelektrolyte sind erfindungsgemäß sowohl einzeln als auch in jeglicher Kombination miteinander einsetzbar. Gegebenenfalls können sie auch mit nicht-ionischen wasserlöslichen Polymeren gemischt werden.

15 Die Wasserfestigkeit der Druckbilder der Tintenstrahldrucke hängt von verschiedenen Faktoren ab, z.B. von den verwendeten Tinten und von dem Papier, das mit den Polykationen behandelt wird, sowie von der Dichte der positiven Ladungen auf den Polykationen und von der Molmasse der Polykationen. Mit Ladungsdichten von mindestens 3 milliÄquivalent pro Gramm (im folgenden immer mit "mVal/g" bezeichnet) Polykation (ohne Berücksichtigung der Anionen) kann man bereits eine gute Wasserfestigkeit beobachten. Die Wasserfestigkeit nimmt jedoch mit der Ladungsdichte zu, so daß La-

20 dungsichten von über 3,5 bis 23 mVal/g Polykation bevorzugt sind. Ganz besonders bevorzugt sind Ladungsdichten von 8 bis ca. 20 mVal/g Polykation. Auch die Molmasse der Polykationen hat einen Einfluß auf die Wasserfestigkeit. Sie beträgt beispielsweise mindestens 10 000 Dalton, wobei die Polymerisate vorzugsweise so ausgewählt sein sollten, daß die Ladungsdichte bei niedrigen Molmassen hoch ist. Bevorzugt sind

25 Molmassen der Polykationen von über 50 000 Dalton, besonders bevorzugt von mehr als 100 000 Dalton.

Die Molmassen der erfindungsgemäß einsetzbaren kationischen Polyelektrolyte können beispielsweise bis zu 5 Millionen Dalton, vorzugsweise bis zu 2 Millionen Dalton

30 betragen. Die Viskositäten der wässrigen Lösungen der Polyelektrolyte wird so eingestellt, daß eine ausreichende Menge an Polymer in das Papier eindringen kann. Die Viskositäten der wässrigen Lösungen der kationischen Polymeren sollten nicht höher als 3 000 mPas, vorzugsweise nicht höher als 2 000 mPas sein. Sie liegen meistens in dem Bereich von 10 bis 1 000 mPas, jeweils gemessen bei 20°C.

35 Das erfindungsgemäße Behandeln der Papiere mit den Lösungen der kationischen Polyelektrolyte kann nach den für die Oberflächenbehandlung von Papier in der Papierindustrie üblichen Methoden erfolgen. Man kann dazu bekannte Auftragsaggregate verwenden, z. B. Filmpressen, Leimpressen, verschiedene Streichaggregate mit Ra-

40 keln, Schabern (engl. blades) oder Luftbürsten, oder auch Sprüheinrichtungen, wie sie

z.B. für das Aufbringen von Stärke in der EP-A-0 373 276 oder für das Aufbringen von Streichmassen von V. Nissinen, Wochenblatt für Papierfabrikation, 2001, 11/12, Seiten 794 - 806, beschrieben werden. Das Auftragen der wässrigen Lösungen der kationischen Polyelektrolyte kann aber auch bei der Kalandrierung von Papier über die Be-  
5 feuchtungseinrichtungen erfolgen. Wichtig ist dabei, dass der kationische Polyelektrolyt zumindest teilweise in das Papier eindringt und nicht allein an der Oberfläche des Papiers haften bleibt.

Die Menge an kationischen Polyelektrolyten, die erfindungsgemäß auf das Papier auf-  
10 gebracht wird, kann in weiten Grenzen variieren. Im allgemeinen beträgt sie, bezogen pro m<sup>2</sup> Papier, 0,05 g bis 5 g, und liegt bevorzugt in dem Bereich von 0,1 g bis 3 g und insbesondere bei 0,5 g bis 2 g pro m<sup>2</sup> Papier, bezogen auf den lösemittelfreien kationischen Polyelektrolyten.

15 Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung von wässrigen Lösungen, die kationische Polymere mit einer Ladungsdichte von mindestens 3 mVal/g als alleiniges Behandlungsmittel enthalten, zum Aufbringen auf die Oberfläche von Papier oder Papierprodukten in einer Menge von 0,05 bis 5 g kationisches Polymer/m<sup>2</sup> zur Verbesserung der Ink-Jet-Bedruckbarkeit von Papier und Papierprodukten.

20 Erfindungsgemäß kann die Bedruckbarkeit von allen Aufzeichnungsmaterialien wie graphischen Papieren, Naturpapier oder gestrichenem Papier oder von Papierprodukten wie Karton und Pappe, verbessert werden, indem man wässrige Lösungen der kationischen Polyelektrolyte auf die Oberfläche der Papiere oder Papierprodukte auf-  
25 bringt. Der Auftrag der wässrigen Lösungen von kationischen Polymeren kann einmal oder mehrmals erfolgen, beispielsweise einmal bis dreimal, bevorzugt einmal bis zweimal. Meistens reicht ein einmaliger Auftrag. Der Auftrag kann nur einseitig oder auf beide Seiten (Vorder- und Rückseite) des Papiers erfolgen. Die wässrigen Lösungen der kationischen Polymeren können auch gleichzeitig auf die Oberseite und die Unter-  
30 seite des Papiers aufgetragen werden.

Bei einem mehrfachen Aufbringen der wässrigen Lösung der kationischen Polymeren kann dies beispielsweise jeweils auf der Oberseite des Papiers bzw. der Papierproduk-  
35 te vorgenommen werden, oder auch, beispielsweise bei gestrichenem Papier, auf der Rückseite, beispielsweise einmal auf das Rohpapier, einmal vor und einmal nach dem Endstrich, oder einmal nach dem Vorstrich, einmal nach dem Mittelstrich und einmal nach dem Endstrich oder einmal vor und einmal nach dem Endstrich.

Bevorzugt wird die Lösung des Polyelektrolyten auf ein Naturpapier oder auf ein gestri-  
40 chenes Papier nach dem Endstrich aufgebracht, besonders bevorzugt einmal bis

zweimal und ganz besonders bevorzugt einmal. Die wässrige Lösung der kationischen Polymeren kann beispielsweise mit Hilfe einer Leimpresse, einer Filmpresse, einer Sprüheinrichtung, eines Streichaggregates oder eines Papierkalenders auf das Papier oder die Papierprodukte aufgetragen werden.

5

Nach dem Aufbringen der wäßrigen Polyelektrolytlösungen auf das Papier oder die Papierprodukte werden die Produkte vorzugsweise getrocknet, um das Wasser zu entfernen und gegebenenfalls satiniert. Das Trocknen der behandelten Papiere erfolgt z.B. durch Trockenzylinder, Infrarotstrahler, Heißluft usw.. Das Satinieren (Kalandrieren) der behandelten Papiere wird meistens bei einer Temperatur zwischen 15 und 100°C durchgeführt.

10

Die erfindungsgemäß behandelten Papiere, Pappen oder Kartons können mit den verschiedenen Varianten des Tintenstrahl Druckverfahrens unter Zuhilfenahme der jeweiligen Druckgeräte bedruckt werden. Sie lassen sich aber auch in üblichen Verfahren, z.B. Offset-, Hoch- oder Tiefdruckverfahren, Flexodruckverfahren oder nach anderen Digitaldruckverfahren, wie z.B. Laserdruckverfahren - oder Indigo-Druckverfahren bedrucken. Auch bei diesen Druckverfahren erhält man wasserfeste Druckbilder.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren erleichtert dem Fachmann die schwierige Aufgabe, mit sehr einfachen Mitteln und hoher Flexibilität Papiere herzustellen, die beim Bedrucken mit verschiedenen Tintenstrahlverfahren wasserfeste Druckbilder ergeben und außerdem mit klassischen Druckverfahren und anderen Digitaldruckverfahren bedruckt werden können und gegebenenfalls weitere vorteilhafte Eigenschaften aufweisen.

20

Die Prozentangaben in den folgenden Beispielen bedeuten Gewichtsprozent. Die Ladungsdichte der kationischen Polymeren wurde mit Hilfe der Kolloid-Titration bestimmt, vgl. D. Horn, Progr.Colloid & Polymer Sci., Band 65, 251-264 (1978).

25

Die Wasserempfindlichkeit von Druckbildern, die mit einem Tintenstrahl Druckverfahren erhalten wurden, zeigte sich besonders bei mehrfarbigen Ausdrucken. Für die Beurteilung von Schwarz-Weiß-Tintenstrahl Druckbildern gibt es quantitative Messverfahren, mit denen das sogenannte "wicking" beurteilt wird, d.h. das Auslaufen der Farbe in das nicht bedruckte Papier. Das gleiche Meßverfahren wird gelegentlich auch zur Beurteilung des "bleeding" verwendet. Darunter versteht man das Verlaufen zweier Farben ineinander. Bei mehrfarbigen Druckbildern wird das Auslaufen von Schwarz in eine gelb bedruckte Fläche gemessen.

30

Bei der Ausarbeitung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat sich jedoch gezeigt, dass bei vielen, aber nicht allen, Tintenstrahl Druckern die Farbe Schwarz relativ was-

35

40

serfest ist und auch in eine gelb bedruckte Fläche relativ wenig ausläuft, während die Farben Blau, Magenta und Gelb so stark in benachbarte unbedruckte oder andersfarbige Flächen auslaufen, dass ein quantitatives Messverfahren überfordert ist. Deshalb wurde in den folgenden Beispielen die Wasserfestigkeit qualitativ an Hand des Verlaufens der Farben Blau, Magenta und Gelb in unbedruckte Fläche und ineinander mit subjektiven Noten 1 für "sehr gut wasserfest" bis 5 für "sehr wenig wasserfest" beurteilt. Bei gestrichenen Papieren wurde auf die gleiche Art das Farbverlaufen bewertet, wobei die Abnahme der Farbintensität und die Abnahme der Konturenschärfe als "Qualität des Druckbildes" mit den Noten 1 für "sehr gut wasserfest" bis 5 für "sehr wenig wasserfest".

In ähnlicher Weise wurde das Ausfärben auf ein untergelegtes Filterpapier mit den Noten 1 für "kein Ausfärben" bis 5 für "starkes Ausfärben" beurteilt. In einigen Fällen wurde auch das Durchschlagen der Farben nach der Wasserbehandlung auf die Rückseite des Papiers mit den Noten Tintenstrahl 1 bis 3 bewertet.

Verwendete kationische organische Polelektrolyte:

Polyelektrolyt I: handelsübliches Polydiallyldimethylammoniumchlorid (Catiofast® CS der Firma BASF Aktiengesellschaft). Die bei pH 4,5 gemessene Ladungsdichte des Polykations betrug 7,9 mVal/g.

Polyelektrolyt II: Polyamidoamin aus Adipinsäure und Diethylentriamin, das mit Ethylenimin gepropft und mit Polyethylenglykoldichlorhydrinether mit 34 Ethylenoxideinheiten vernetzt wurde, vgl. Beispiel 3 der DE-PS-2434816. Die bei pH 4,5 gemessene Ladungsdichte des Polykations betrug 10,2 mVal/g.

Polyelektrolyt III: handelsübliches Polyamidoaminepichlorhydrinharz (Luresin® KNU der BASF Aktiengesellschaft). Die bei pH 4,5 gemessene Ladungsdichte des Polykations betrug 3,5 mVal/g.

Polyelektrolyt IV (Vergleich): Polyvinylformamid mit einer Molmasse von ca. 300 000 Dalton, aus dem 10 % der Formylgruppen unter Bildung von Aminogruppen abgespalten waren. Die bei pH 4,5 gemessene Ladungsdichte des Polykations betrug 1,5 mVal/g.

Polyelektrolyt V: Polyvinylformamid mit einer Molmasse von ca. 300 000 Dalton, aus dem 30 % der Formylgruppen unter Bildung von Aminogruppen abgespalten sind. Die bei pH 4,5 gemessene Ladungsdichte des Polykations betrug 4,8 mVal/g.



Polyelektrolyt VI: Polyvinylformamid mit einer Molmasse von ca. 300 000 Dalton, aus dem 50 % der Formylgruppen abgespalten waren. Die bei pH 4,5 gemessene Ladungsdichte des Polykations betrug 8,8 mVal/g.

- 5    Polyelektrolyt VII: Polyvinylformamid mit einer Molmasse von ca. 300 000 Dalton, in dem 75 % der Formylgruppen unter Bildung von Aminogruppen abgespalten waren. Die bei pH 4,5 gemessene Ladungsdichte des Polykations betrug 14,4 mVal/g.

- 10   Polyelektrolyt VIII: Polyvinylformamid mit einer Molmasse von ca. 300 000 Dalton, aus dem 90 % der Formylgruppen unter Bildung von Aminogruppen abgespalten waren. Die bei pH 4,5 gemessene Ladungsdichte des Polykations betrug 19,7 mVal/g.

- 15   Polyelektrolyt IX: Polyvinylformamid mit einer Molmasse von ca. 30 000 Dalton, aus dem 90 % der Formylgruppen unter Bildung von Aminogruppen abgespalten waren. Die bei pH 4,5 gemessene Ladungsdichte des Polykations betrug 20,4 mVal/g.

- 20   Polyelektrolyt X: Hochmolekulares Polyethylenimin, vernetzt mit einem Polyethylenglykoldichlorhydrinether und neutralisiert mit Ameisensäure (Catiofast® SF der Firma BASF Aktiengesellschaft). Die bei pH 4,5 gemessene Ladungsdichte des Polykations betrug 19,0 mVal/g.

- 25   Polyelektrolyt XI: Polyvinylformamid mit einer Molmasse von ca. 45 000 Dalton, aus dem 23 % der Formylgruppen unter Bildung von Aminogruppen abgespalten waren. Die bei pH 4,5 gemessene Ladungsdichte des Polykations betrug 3,6 mVal/g.

- 25   Polyelektrolyt XII: Hochmolekulares Polyethylenimin, neutralisiert mit Ameisensäure (Catiofast® PL der Firma BASF Aktiengesellschaft). Die bei pH 4,5 gemessene Ladungsdichte des Polykations betrug 19,8 mVal/g.

- 30   Beispiele 1

- 35   In einer Laborleimpresse wurden Blätter eines großtechnisch hergestellten Papiers, das als Basis für ein gestrichenes Papier verwendet wurde, mit einem Flächengewicht von 68 g/m<sup>2</sup> mit wässrigen Lösungen verschiedener Polyelektrolyte behandelt. Die Konzentrationen an Polyelektrolyt in den Leimpresenflotten und die auf das Papier aufgetragene Menge an lösemittelfreiem Polyelektrolyt sind in der Tabelle 1 angegeben.

- 40   Die Papiere wurden nach dem Trocknen mit den ebenfalls in Tabelle 1 angegebenen Tintenstrahldruckern mit einem Druckbild bedruckt, das schwarze, weiße und farbige

- Schrift und Flächen enthielt. Aus den bedruckten Papieren wurden an jeweils gleichen Stellen kleinere Streifen herausgeschnitten, die wiederum schwarze, weiße und farbige Schrift und Flächen enthielten. Diese Streifen, je zwei verschiedene pro Bild, wurden 30 Sekunden in ein Gefäß mit Leitungswasser gehalten, wobei sie 10 Sekunden leicht bewegt wurden. Dann wurden sie auf einem Löschpapier aus weißem unbehandelten Zellstoff abgelegt und trocknen lassen. Das Verlaufen der Farben und das Ausfärben auf das Löschpapier wurden wie oben beschrieben mit den Noten 1 bis 5 beurteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgelistet.
- 5

Tabelle 1

Polyelektrolyt	I	II	III	IV (Vergleich)	V	VI	VII	VIII	IX
Konzentration an Polyelektrolyt in der Leimpresenflotte	-	10,0	9,1	10,0	6,3	5,3	5,8	5,0	10,0
Viskosität der Leimpresenflotte	-	30	94	60	84	88	82	70	14
Auftrag an Polyelektrolyt (fest) auf das Papier	0	2,3	2,0	2,2	1,6	1,4	1,5	1,2	1,5
Beurteilung der Wasserfestigkeit des Druckes									
Drucker: Epson Stylus Color 980									
1. Streifen	5	3	2	3	4	1	2	3	3
Farbverlaufen	Note								
Ausfärben auf Filterpapier	5	5	4	3	4	1	2	3	3
2. Streifen	5	4	1	3	2	1	3	3	2
Farbverlaufen	Note								
Ausfärben auf Filterpapier	5	5	3	2	4	2	2	2	3
Drucker: Hewlett Packard 895 Cxi									
1. Streifen	5	2	1	2	3	1	1	1	1
Farbverlaufen	Note								
Ausfärben auf Filterpapier	5	5	2	1	4	1	1	1	3
2. Streifen	5	2	1	2	4	1	1	1	1
Farbverlaufen	Note								
Ausfärben auf Filterpapier	5	4	1	1	3	1	1	1	2

## Beispiel 2

Auf ein Papier, das mit 10 g/m<sup>2</sup> einer dem Stand der Technik entsprechenden Beschichtung versehen war, die aus 100 Teilen Calciumcarbonat, 6 Teilen Stärke, 16  
 5 Teilen einer 50%igen Polymerdispersion (Styronal® D 610 der Firma BASF Aktiengesellschaft) und kleineren Mengen Hilfsmitteln bestand, wurden 10-prozentige wäßrige Lösungen von kationischen Polyelektrolyten mit dem Handraker so aufgetragen, daß nach dem Trocknen 1,0 g/m<sup>2</sup> des Polyelektrolyten auf dem Papier verblieben. Das Papier wurde entsprechend dem Stand der Technik getrocknet und kalandriert. Danach  
 10 wurden die Papiere mit dem in Tabelle 2 angegebenen Tintenstrahldrucker mit einem Druckbild, das schwarze, weiße und farbige Schrift und Flächen enthielt bedruckt. Aus den bedruckten Papieren wurden an jeweils gleichen Stellen kleinere Streifen herausgeschnitten, die wiederum schwarze, weiße und farbige Schrift und Flächen enthielten. Diese Streifen wurden 30 Sekunden in ein Gefäß mit Leitungswasser gehalten, wobei  
 15 sie 10 Sekunden leicht bewegt wurden. Dann wurden sie auf einem Löschpapier aus weißem unbehandelten Zellstoff abgelegt und trocknen lassen. Die Qualität des Druckbildes und das Durchschlagen der Farben auf die Rückseite des Papiers nach der Wasserbehandlung wurde wie oben beschrieben mit den Noten 1 bis 5 bzw. 1 bis 3 bewertet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgelistet.

20

Tabelle 2

Polyelektrolyt		I X		
Konzentration an Polyelektrolyt in der Lösung	%	-	10,0	10,0
Viskosität der Lösung	mPas	-	35	105
Auftrag an Polyelektrolyt (fest) auf das Papier	g/m <sup>2</sup>	0	1	1
Beurteilung der Wasserfestigkeit des Druckes				
Drucker: Hewlett Packard 895 Cxi				
Qualität des Druckbildes	Note	5	3	1
Durchschlagen auf Rückseite	Note	3	2	1

## Beispiel 3

25

Auf ein Papier, das mit 10 g/m<sup>2</sup> einer dem Stand der Technik entsprechenden Beschichtung versehen war, die aus 100 Teilen Calciumcarbonat, 6 Teilen Stärke, 16  
 30 Teilen einer 50%igen Polymerdispersion (Styronal® D 610 der Firma BASF Aktiengesellschaft) und kleineren Mengen Hilfsmitteln bestand, wurden die in Tabelle 3 angegebenen, jeweils 10-prozentigen wäßrigen Lösungen von kationischen Polyelektrolyten

mit dem Handrakerel so aufgetragen, daß nach dem Trocknen 1,0 g/ m<sup>2</sup> des Polyelektrolyten auf dem Papier verblieben. Das Papier wurde entsprechend dem Stand der Technik getrocknet und kalandriert. Danach wurden die Papiere mit dem in der Tabelle 3 angegebenen Tintenstrahldrucker mit einem Druckbild bedruckt, das schwarze, wei-  
 5 ße und farbige Schrift und Flächen enthielt. Aus den bedruckten Papieren wurden an jeweils gleichen Stellen kleinere Streifen herausgeschnitten, die wiederum schwarze, weiße und farbige Schrift und Flächen enthielten. Diese Streifen wurden 30 Sekunden in Leitungswasser gehalten, wobei sie 10 Sekunden leicht bewegt wurden. Dann wurden sie auf einem Löschpapier aus weißem unbehandelten Zellstoff abgelegt und  
 10 trocknen lassen. Die Qualität des Druckbildes und das Durchschlagen der Farben auf die Rückseite des Papiers nach der Wasserbehandlung wurde wie oben beschrieben mit den Noten 1 bis 5 bzw. 1 bis 3 bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgelistet.

15 Tabelle 3

Polyelektrolyt		I	II	V	XI	XII	
Konzentration an Polyelektrolyt in der Lösung	%	-	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Viskosität der Lösung	mPas	-	28	55	1000	23	20
Auftrag an Polyelektrolyt (fest) auf das Papier	g/m <sup>2</sup>	0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Beurteilung der Wasserfestigkeit des Druckes							
Drucker: Hewlett Packard 2000 C							
Qualität des Druckbildes	Note	5	3	1	2	2	1
Durchschlagen auf Rückseite	Note	3	2	1	2	2	2

## Beispiel 4

20 Auf großtechnisch hergestelltes Papier mit einem Flächengewicht von 68 g/m<sup>2</sup>, das als Basis für ein gestrichenes Papier verwendet wurde, trug man 10-prozentige wäßrige Lösungen der in Tabelle 4 angegebenen kationischen Polyelektrolyten mit dem Hand-  
 25 rakerel so auf, daß nach dem Trocknen 2,0 g/m<sup>2</sup> des Polyelektrolyten auf dem Papier verblieben. Das Papier wurde entsprechend dem Stand der Technik getrocknet und kalandriert.

- Danach wurden die Papiere mit dem in der Tabelle 4 angegebenen Tintenstrahldrucker mit einem Druckbild bedruckt, das schwarze, weiße und farbige Schrift und Flächen enthielt. Aus den bedruckten Papieren wurden an jeweils gleichen Stellen kleinere Streifen herausgeschnitten, die wiederum schwarze, weiße und farbige Schrift und Flächen enthielten. Diese Streifen wurden 30 Sekunden in ein Gefäß mit Leitungswasser gehalten, wobei sie 10 Sekunden leicht bewegt wurden. Dann wurden sie auf einem Löschpapier aus weißem unbehandelten Zellstoff abgelegt und trocknen lassen. Das Verlaufen der Farben und das Durchschlagen der Farben auf die Rückseite des Papiers nach der Wasserbehandlung wurde wie oben beschrieben mit den Noten 1 bis 5 bzw. 1 bis 3 bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4

Polyelektrolyt		I	II	IV (Vergleich)	V	XI
Konzentration an Polyelektrolyt in der Lösung	%	-	10,0	10,0	10,0	10,0
Viskosität der Lösung	mPas	-	28	55	1710	1000
Auftrag an Polyelektrolyt (fest) auf das Papier	g/m <sup>2</sup>	0	2	2	2	2
Beurteilung der Wasserfestigkeit des Druckes						
Drucker: Hewlett Packard 2000 C						
Farbverlaufen	Note	5	2	1	5	4
Durchschlagen auf Rückseite	Note	3	2	1	3	1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Bedruckbarkeit von Papier und Papierprodukten beim Bedrucken mit Hilfe des Tintenstahldruckverfahrens durch Behandeln des Papiers oder der Papierprodukte mit wässrigen Lösungen von kationischen Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß man kationische Polymere mit einer Ladungsdichte von mindestens 3 mVal/g als alleinigem Behandlungsmittel in wässriger Lösung einsetzt und es in einer Menge von 0,05 bis 5 g/m<sup>2</sup> auf die Oberfläche des Papiers oder der Papierprodukte aufbringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ladungsdichte des Polykations im kationischen Polymer 3,5 bis 23 mVal/g beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ladungsdichte des Polykations im kationischen Polymer 8 bis 20 mVal/g beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polykation des kationischen Polymeren eine Molmasse  $M_w$  von mindestens 10 000 hat.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die kationischen Polymeren ausgewählt sind aus der Gruppe der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, Ethylenimineinheiten enthaltenden Polymeren, Diallyldimethylammoniumchlorideinheiten enthaltenden Polymeren, quaternierte Dimethylaminoethyl(meth)acrylat-Einheiten enthaltende Polymere, Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid-Einheiten enthaltende Polymere, Kondensate, die Ethylendiamin oder Diethylentriamin einkondensiert enthalten und mit Epichlorhydrin vernetzte Polyamidoamine.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationische Polymere hydrolysierte Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von 20 bis 100%, Polyethylenimine, Polydiallyldimethylammonium-chloride und/oder mit Epichlorhydrin vernetzte Polyamidoaminharze einsetzt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die wässrige Lösung der kationischen Polymeren mit Hilfe einer Leimpresse, einer Filmpresse, einer Sprüheinrichtung, eines Streichaggregates oder eines Papierkalenders auf das Papier aufträgt.

8. Papier, dadurch gekennzeichnet, daß es erhältlich ist nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 7.
- 5 9. Verwendung von wässrigen Lösungen, die kationische Polymere mit einer Ladungsdichte von mindestens 3 mVal/g als alleiniges Behandlungsmittel enthalten, zum Aufbringen auf die Oberfläche von Papier oder Papierprodukten in einer Menge von 0,05 bis 5 g kationisches Polymer/m<sup>2</sup> zur Verbesserung der Ink-Jet-Bedruckbarkeit von Papier und Papierprodukten.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/004159

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 B41M5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B41M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0092, no. 64 (M-423), 22 October 1985 (1985-10-22) & JP 60 109894 A (JIYUUJIYOU SEISHI KK), 15 June 1985 (1985-06-15) abstract	1-9
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0090, no. 63 (M-365), 20 March 1985 (1985-03-20) & JP 59 198188 A (CANON KK), 9 November 1984 (1984-11-09) abstract	1-9
	----- -/-- -----	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

6 September 2004

Date of mailing of the International search report

17/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Markham, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/004159

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 198736  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A14, AN 1987-253357  XP002294893  &amp; JP 62 174184 A (HONSHU PAPER MFG CO LTD)  30 July 1987 (1987-07-30)  abstract</p>	1-9
X	<p>EP 0 838 489 A (NICCA CHEMICAL CO)  29 April 1998 (1998-04-29)  page 2, line 27 - page 8, line 44  examples</p>	1-9
X	<p>WO 03/022593 A (ANNABLE TOM ; AVECIA LTD  (GB); KENWORTHY MARK (GB); MACFAUL PHILIP  (GB) 20 March 2003 (2003-03-20)  page 2, line 6 - page 3, line 12  page 5, line 4 - page 9, line 23  examples</p>	1-9
X	<p>EP 0 739 743 A (SEIKO EPSON CORP)  30 October 1996 (1996-10-30)  page 2, line 33 - page 5, line 48  page 10, line 5 - line 15  example C</p>	1-9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004159

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 60109894	A	15-06-1985	JP 1840377 C JP 3002072 B	25-04-1994 14-01-1991
JP 59198188	A	09-11-1984	NONE	
JP 62174184	A	30-07-1987	NONE	
EP 0838489	A	29-04-1998	JP 3130806 B2 JP 10119418 A DE 69702375 D1 DE 69702375 T2 EP 0838489 A1 US 6329043 B1 US 6046299 A	31-01-2001 12-05-1998 03-08-2000 26-10-2000 29-04-1998 11-12-2001 04-04-2000
WO 03022593	A	20-03-2003	EP 1438199 A2 WO 03022593 A2	21-07-2004 20-03-2003
EP 0739743	A	30-10-1996	JP 9029950 A DE 69619014 D1 DE 69619014 T2 EP 0739743 A1 JP 3206797 B2 JP 9207424 A US 6286953 B1 US 6084619 A	04-02-1997 21-03-2002 13-06-2002 30-10-1996 10-09-2001 12-08-1997 11-09-2001 04-07-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004159

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 B41M5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B41M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0092, Nr. 64 (M-423), 22. Oktober 1985 (1985-10-22) & JP 60 109894 A (JIYUUJIYOU SEISHI KK), 15. Juni 1985 (1985-06-15) Zusammenfassung	1-9
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0090, Nr. 63 (M-365), 20. März 1985 (1985-03-20) & JP 59 198188 A (CANON KK), 9. November 1984 (1984-11-09) Zusammenfassung	1-9

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. September 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/09/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Markham, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004159

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 198736  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A14, AN 1987-253357  XP002294893  &amp; JP 62 174184 A (HONSHU PAPER MFG CO LTD)  30. Juli 1987 (1987-07-30)  Zusammenfassung</p>	1-9
X	<p>EP 0 838 489 A (NICCA CHEMICAL CO)  29. April 1998 (1998-04-29)  Seite 2, Zeile 27 - Seite 8, Zeile 44  Beispiele</p>	1-9
X	<p>WO 03/022593 A (ANNABLE TOM ; AVECIA LTD  (GB); KENWORTHY MARK (GB); MACFAUL PHILIP  (GB) 20. März 2003 (2003-03-20)  Seite 2, Zeile 6 - Seite 3, Zeile 12  Seite 5, Zeile 4 - Seite 9, Zeile 23  Beispiele</p>	1-9
X	<p>EP 0 739 743 A (SEIKO EPSON CORP)  30. Oktober 1996 (1996-10-30)  Seite 2, Zeile 33 - Seite 5, Zeile 48  Seite 10, Zeile 5 - Zeile 15  Beispiel C</p>	1-9

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004159

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 60109894	A	15-06-1985	JP 1840377 C JP 3002072 B	25-04-1994 14-01-1991
JP 59198188	A	09-11-1984	KEINE	
JP 62174184	A	30-07-1987	KEINE	
EP 0838489	A	29-04-1998	JP 3130806 B2 JP 10119418 A DE 69702375 D1 DE 69702375 T2 EP 0838489 A1 US 6329043 B1 US 6046299 A	31-01-2001 12-05-1998 03-08-2000 26-10-2000 29-04-1998 11-12-2001 04-04-2000
WO 03022593	A	20-03-2003	EP 1438199 A2 WO 03022593 A2	21-07-2004 20-03-2003
EP 0739743	A	30-10-1996	JP 9029950 A DE 69619014 D1 DE 69619014 T2 EP 0739743 A1 JP 3206797 B2 JP 9207424 A US 6286953 B1 US 6084619 A	04-02-1997 21-03-2002 13-06-2002 30-10-1996 10-09-2001 12-08-1997 11-09-2001 04-07-2000